

396

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239428

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/06	ML R	8619-4 J	C 0 8 F 220/06	ML R
220/12	MMB		220/12	MMB
D 0 4 H 1/58			D 0 4 H 1/58	A

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-25408  
 (62) 分割の表示 特願昭61-287519の分割  
 (22) 出願日 昭和61年(1986)12月2日

(71) 出願人 000006769  
 ライオン株式会社  
 東京都墨田区本所1丁目3番7号  
 (72) 発明者 中山 清  
 千葉県千葉市さつきが丘1丁目29番10棟  
 402号  
 (72) 発明者 小松 正典  
 千葉県習志野市谷津6丁目16番11号  
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 不織布用バインダー

(57) 【要約】

【課題】 水道水には溶解するが、NaCl、KCl、NaBr等の1価のイオンからなる中性無機塩を0.5%以上含む水溶液には溶解しない不織布用バインダーを提供すること。

【解決手段】 (A) アクリル酸及び／又はメタクリル酸と、(B) 炭素数1～18のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの(A)／(B)が1／9～9／1(重量比)の共重合体であって、構成アクリル酸又はメタクリル酸の2～70モル%が塩の形態にある水溶性ポリマーからなる不織布用バインダー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アクリル酸及び／又はメタクリル酸と、(B) 炭素数1～18のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの(A)／(B)が1／9～9／1(重量比)の共重合体であって、構成アクリル酸又はメタクリル酸の2～70モル％が塩の形態にあることを特徴とする水溶性ポリマーからなる不織布用バインダー。

【請求項2】 成分(B)のモノマーが、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のバインダー。

【請求項3】 平均分子量が、5,000～100,000の範囲にある請求項1記載のバインダー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水中の塩濃度の微小な違いによって、溶解挙動が変化する不織布用バインダーに関するものである。詳しくは、通常の水道水には溶解するが、1価のイオンより成る中性の無機塩例えば、NaCl、KCl、NaBrなどを0.5重量％以上含む水に対しては不溶性となる不織布用バインダーに関するものである。

【従来の技術】水溶性ポリマーの水溶液に、電解質である無機塩を添加していくと、塩析によりポリマーが析出してくることが知られている。一方、人間の尿などの体液には約0.5重量％(以下、％と略称する。)以上の塩が含まれていることが知られている。従って、水道水には可溶であるが、0.5％の塩を含む水溶液には不溶性となるポリマーを開発し、体液に対しては防漏性を示すが、水洗トイレ中で溶解する防漏フィルムとして用いることが行なわれている。しかしながら、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルコースナトリウム塩等のアニオン性ポリマーは、電解質水溶液に対する溶解性の変化が鈍く、例えば食塩水の場合、その濃度が4～5％以上にならないと不溶化しない。又、ヒドロキシエチルセルコース、ポリビニルアルコール(PVA)等の非イオン性高分子の場合には、更に塩濃度が高くなってはじめて不溶化し、不溶化させるには、食塩水の場合10％程度の濃度が必要であり、これらのポリマーを単に用いたのでは、上記防漏フィルムとして用いることができない。そこで種々の検討が行われている。例えば、特開昭50-52371号には、塩を含む水に対する溶解性の差を利用する方法として、アルカリセルコースエーテルサルフェートが開示されている。しかしながら、該サルフェートの水道水と0.5wt％食塩水に対する溶解性の違いは不明確であり、また、アルカリセルコースエーテルサルフェートは、エチルセルコース等のセルコース誘導体を更に硫酸化して製造するものであり、ポリマーの価格

は、比較的高価なものになってしまうという欠点がある。

【0002】これに対して、アクリル酸系ポリマーとポリビニルアルコール(PVA)との組合せ(特開昭48-75647号)、カルボキシル基含有ビニル系重合体を多価金属塩で架橋したもの(特開昭49-105396号)、酢酸ビニルと不飽和カルボン酸共重合体等のアルカリ可溶性樹脂を用いるもの(特開昭49-112742号)、酢酸ビニル／クートン酸共重合体などを用いるもの(特開昭49-117139号)、水溶性樹脂皮膜の片面にアクリル酸エステルと不飽和カルボン酸との共重合体皮膜を設けたもの(特開昭50-73号)が開示されている。しかしながら、これらのフィルムはいずれもアルカリ性の水で処理することによって初めて溶解するものであり、単に、水道水中に投入されただけでは溶解するものではない。

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は水道水には溶解するが、NaCl、KCl、NaBr等の1価のイオンからなる中性無機塩を0.5％以上含む水溶液には溶解しない不織布用バインダーを提供することを目的とする。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の少なくとも2種類のモノマーを共重合させ、かつ該モノマーのカルボキシル基の特定量を中和した水溶性ポリマーを下織布用バインダーを用いると、上記課題を解決することができるの知見に基づいてなされたのである。すなわち、本発明は、(A)アクリル酸及び／又はメタクリル酸と、(B)炭素数1～18のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの(A)／(B)が1／9～9／1(重量比)の共重合体であって、構成アクリル酸又はメタクリル酸の2～70モル％が塩の形態にあることを特徴とする水溶性ポリマーからなる不織布用バインダーを提供する。

## 【0004】

【発明の実施の形態】本発明で用いる成分(A)のモノマーは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸である。

又、本発明で用いる成分(B)のモノマーは、アルキル基の炭素数が1～18、好ましくは1～8のアクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルである。ここでアルキル基としては、アルケニル基も含む概念であり、メチル、エチル、n-ブチル、2-エチルヘキシルのエステルが好ましく、n-ブチル、2-エチルヘキシルエステルが特に好ましい。本発明においては、成分(A)／(B)との重量比を1／9～9／1とすることが重要であるが、好ましくは2／8～7／3、特に好ましくは25／75～50／50である。成分(B)の量が1／9よりも多いと得られるポリマーは水道水に対しても溶解せず、また9／1よりも少ないと0.5％の塩を含む水に対して溶解するので好ましくないか

らである。本発明ではさらに、共重合体中の構成アクリル酸あるいはメタクリル酸の2～70モル%を中和して塩の形態にすることが必須であり、好ましくは5～65モル%、特に好ましくは、10～60モル%である。中和率が、2モル%未満の場合には、水道水に対しても溶解せず、また中和率が70モル%を超えると、0.5重量%の塩を含む水に対しても溶解するので好ましくない。中和の方法は特に限定されず重合後中和してもよいしモノマーを中和してから重合させてもよいがモノマーを中和してから重合させる場合には、重合溶媒の選択範囲が限られるので重合後中和する方が好ましい。

【0005】中和に使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム等の無機塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、モルホリン等のアミン類が挙げられるが、エタノールアミン類あるいは水酸化ナトリウムないしは水酸化カリウムとエタノールアミン類の併用が好適である。本発明のポリマーは、上記要件を満たすことが必要であるが、平均分子量が5,000～100,000、好ましくは10,000～50,000のものがよい。本発明の不織布用バインダーとして用いるポリマーは公知の種々の方法で重合できるが、溶液重合法で行うのがよい。重合溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコールあるいは、これらの低級アルコールと水の混合溶媒、及び、アセトン、メチルニチルケトン等の低級ケトンと水の混合溶媒が用いられる。水を含む混合溶媒を用いる場合溶媒中の水の量は10～50%、好ましくは、20～35%である。

【0006】重合開始剤としては、使用する溶媒に溶解するものであれば、特に限定されず、例えば、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルプロピロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)等が挙げられ、その使用量は、モノマーに対し、0.02～5%である。重合温度は、用いる重合溶媒により異なるが、50～80℃であり、重合時間は3～8時間である。

【0007】

【発明の効果】本発明によれば、水道水に溶解し、1価のイオンより成る中性の無機塩を0.5%以上含む水に対しては溶解しないポリマーからなる不織布用バインダーが提供される。従って、本発明のバインダーを用いて調製した不織布は、紙おむつや生理用品あるいは外科用包

帯等の不織布として好適に使用することができる。尚、本発明の不織布用バインダーとして用いる水溶性ポリマーは、フィルム状に成型し、各種液体(尿、血液等)と接触する製品の部材として好適に用いられる。すなわち、使用時は、これら液体の外部へのにじみ出し等を防止し、使用後は、これらの製品を水洗トイレ等に廃棄することが可能となるからである。このような用途としては、紙おむつや生理用品の防漏フィルムを挙げることができる。また、溶液の形態で用い、塩含有水溶液を検知するために使用することもできる。次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0008】

【実施例】

実施例1

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を取り付けた500mlの4つ口セパラブルフラスコに、アクリル酸22.5g、アクリル酸2-エチルヘキシル27.5g、アセトン130gおよびイオン交換水40gを入れ均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル0.38gをアセトン30gに溶解した開始剤溶液を加え、60℃の湯浴で加温し重合反応を開始した。窒素を導入しながら60℃で6時間重合させた後、室温まで冷却し、モノエタノールアミンの20%水溶液7.1gを添加し中和した。得られたポリマー溶液のケット水分計で測定した固形分は19.2%であった(平均分子量13,000)。このポリマー溶液30gを取りアセトン22.1g及びイオン交換水5.5gを加えて10%のポリマー溶液を調製した。水平な台の上に置いたポリエチレン板上にシリコンゴムで仕切った10cm四方の囲いをつくり、この中にポリマー溶液約5gを流し込み、25℃、相対湿度50%の恒温、恒湿室中に2日間放置してフィルムを得た。得られたフィルムの膜厚は測定箇所により異なるが35μm～50μmの範囲にあった。

【0009】得られたフィルムについて下記に示す方法に従って溶解性試験を行った結果を表-1に示す。

溶解性試験法

得られたポリマーフィルム約0.1gを5mm角に裁断して40ml容のスチロール瓶に入れ、次いで、水道水、あるいは0.5%の食塩水20gを加え、室温下マグネティックスターラーで攪拌し、溶解するまでの時間を測定した。3時間経過しても溶解しない場合を不溶と判断した。尚、イオン交換水に、塩化カルシウムを60mg/l、塩化ナトリウムを120mg/lの濃度になる様に溶解したものを水道水として使用した(以下同じ)。

【0010】

【表1】

表-1

水道水

0.5%食塩水

## 15分で溶解

## 【0011】実施例2

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を取り付けた500mlの4つ口セパラブルフラスコに、アクリル酸35g、アクリル酸ブチル15g、アセトン130gおよびイオン交換水40gを入れ均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.49gをアセトン30gに溶解した開始剤溶液を加え60℃の湯浴で加温し、重合反応を開始した。窒素を導入しながら60℃で5時間重合させた後、室温まで冷却した。得られたポリマー溶液のケット水分計で測定した固形分は20.1%であった（平均分子量23,000）。この液30gを取り、これにモノエタノールアミンの10%水溶液1.8g、アセトン25.5g、イオン交換水4.8gを加えて10%溶液を調製し、以下、実施例1と同様にしてポリマーフィルムを得た。

## 【0012】実施例3

アクリル酸15g、アクリル酸ブチル35g、アゾビスイソブチロニトリル0.40gを使用した以外は実施例2と同様にして重合を行った。得られたポリマー溶液のケット水分計で測定した固形分は、19.8%であった（平均分子量18,000）。この液30gを取り、これにモノエタノールアミンの10%水溶液6.0g、アセトン27.8g、イオン交換水1.6gを加え10%溶液を調製し、以下、実施例1と同様にしてポリマーフィルムを得た。

## 比較例1

アクリル酸47.5g、アクリル酸ブチル2.5g、アゾビスイソブチロニトリル0.56gを用いた以外は実施例2と同様にして重合を行った。得られたポリマー溶液のケット水分計で測定した固形分は、20.2%であった（平均分子量38,000）。この液30gを取り、これにアセトン24.5g、イオン交換水6.1gを加え10%溶液とし、以下、実施例1と同様にしてポリマーフィルムを

## 不溶

得た。

## 【0013】比較例2

実施例2で得たポリマー溶液（固形分20.1%）30gを取り、これにモノエタノールアミンを添加することなくアセトン24.2g、イオン交換水6.1gを加え、10%溶液とし、以下、実施例1と同様にしてポリマーフィルムを得た。

## 比較例3

実施例3で得たポリマー溶液（固形分19.8重量%）30gを取り、10%モノエタノールアミン水溶液7.5g、10%水酸化ナトリウム水溶液5.0gおよびイオン交換水29.4gを加え、10%溶液とし以下、実施例1と同様にしてポリマーフィルムを得た。

## 【0014】比較例4

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を取り付けた500mlの4つ口セパラブルフラスコにアクリル酸2.5g、アクリル酸ブチル47.5gおよびメタノール170gを入れ、均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後アゾビスイソブチロニトリル0.33gをメタノール30gに溶解した開始剤溶液を加え、60℃の湯浴で加温し、重合反応を開始した。窒素を導入しながら、60℃で7時間重合させた後室温まで冷却した。得られたポリマー溶液をケット水分計で測定した固形分は、19.3%であった（平均分子量11,000）。この液30gを取り、これに10%モノエタノールアミン水溶液1.23g、10%水酸化ナトリウム水溶液0.80g、メタノール27.9gを加え、10%溶液とし、以下実施例1と同様にしてポリマーフィルムを得た。実施例2～3、比較例1～4で得たポリマーフィルムについて実施例1と同様の溶解性試験を行った結果を表-2に示す。

## 【0015】

## 【表2】

表-2

フィルム		共重合組成 AAC/BA <sup>*</sup> (wt)	アクリル酸 部分に対す る中和率 (モル%)	溶解性	
				水道水	0.5% 食塩水
比較例	1	95/5	0	12分	18分
比較例	2	70/30	0	不 溶	不 溶
実施例	2	70/30	5	10分	不 溶
実施例	3	30/70	40	17分	不 溶
比較例	3	30/70	100	7分	9分
比較例	4	5/95	100	不 溶	不 溶

\* AAC：アクリル酸、 BA：アクリル酸ブチル

## 【0016】実施例4

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を取り付けた500mlの4つ口セパラブルフラスコに、アクリル酸35

g、アクリル酸2-エチルヘキシル65gおよびメタノール120gを入れ、均一に溶解した後攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、アゾビス

イソブチロニトリル0.69gをメタノール30gに溶解した開始剤溶液を加え、60℃の湯浴で加温し、重合反応を開始した。窒素を導入しながら、60℃で8時間重合させた後、室温まで冷却した。得られたポリマー溶液をケット水分計で測定した固形分は、37.8%であった（平均分子量14,000）。このポリマー溶液30gを取り、これに10%モノエタノールアミン水溶液6.7g、10%水酸化ナトリウム水溶液2.2gおよびメタノール83.4gを加え、10%溶液とし、以下、実施例1と同様にしてポリマーフィルムを調製した（アクリル酸の中和率30モル%）。実施例1と同様の溶解性試験を行ったところ、水道水に対し、25分で溶解し、0.5重量%食塩水に対しては不溶であった。

#### 【0017】実施例5

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を取り付けた500mlの4つ口セパラブルフラスコに、アクリル酸15g、アクリル酸2-エチルヘキシル25g、アクリル酸メチル10gおよびメタノール170gを入れ、均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、アゾビスイソブチロニトリル0.38gをメタノール30gに溶解した開始剤溶液を加え、60℃の湯浴で加温し、重合反応を開始した。窒素を導入しながら、60℃で8時間重合させた後、室温まで冷却した。得られたポリマー溶液をケット水分計で測定した固形分は、19.4%であった（平均分子量12,000）。この高分子溶液30gを取り、これに10%のモノエタノールアミン水溶液3.7gおよびメタノール28.2gを加え、10%溶液とし、以下、実施例1と同様にしてフィルムを調製した（アクリル酸の中和率25モル%）。溶解性試験を行ったところ、水道水に対し12分で溶解し、0.5%食塩水に対しては不溶であった。

#### 【0018】参考例1

実施例1の10%に調整したポリマー溶液22.5gを、シリコンゴムで15cm×30cmの大きさに仕切ったポリエチレン板上に流し込み、25℃、相対湿度50%の恒温恒湿室中に2日間放置してポリマーフィルムを調製した。得られたフィルムを10cm×22cmの大きさに切断

し、その上に、坪量20g/㎡の綿状パルプを、7cm×16cmの大きさに渡って、約5mmの高さに設け、さらに、これら全体を、表面シート（ポリエステル繊維と熱融着繊維（チソンES）が50%、50%の熱融着不織布：坪量20g/㎡）で包み込み、短い方の2端をヒートシールして、生理用ナプキンを組み立てた。約15cmの距離をおいた同じ高さの2つの台に、アクリル板をさし渡し、その上に11cmのNo. 2ろ紙を1枚置き、さらにその上に、上記の生理用ナプキンを乗せた。水溶性色素（赤色504号）を溶かした模擬経血5mlを、ナプキンの中央部分に添加し、その上にアクリル板と錘5kgを乗せた。2つの台の間に、鏡を置き、ろ紙の状態を観察したが、4時間経過しても、ろ紙への模擬経血の漏れ出しは、認められなかった。漏れ出し試験の終了したナプキンを解体して、フィルムを取り出し、1lの水道水（実施例1に従って調整）を入れたビーカー中に投入し、マグネティックスターラーでゆっくり攪拌したところ、15分後にフィルムを分散し始め、30分後には、溶解して消失した。

#### 【0019】実施例6

攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を取り付けた500mlの4つ口セパラブルフラスコにメタクリル酸50g、メタクリル酸ブチル50gおよびメタノール120gを入れ均一に溶解した後、攪拌しながら窒素導入管より窒素ガスを導入した。20分後、アゾビスイソブチロニトリル0.67gをメタノール30gに溶解した開始剤溶液を加え、60℃の湯浴で加温し、重合反応を開始した。窒素を導入しながら、60℃で8時間重合させた後、室温まで冷却した。得られたポリマー溶液をケット水分計で測定したところ固形分は、37.3%であった（平均分子量9,000）。このポリマー溶液30gを取り、これに10%のモノエタノールアミン水溶液15.8gおよびメタノール66.1gを加え、10%溶液とし、以下実施例1と同様にして、ポリマーフィルムを調製した（アクリル酸の中和率40モル%）。実施例1と同様の溶解性試験を行ったところ、水道水に対し、20分で溶解し、0.5%食塩水に対しては不溶であった。

Translation of Japanese Unexamined Patent  
Application (Kokai) H8-239428

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Laid Open Patent Application Gazett (A)

(11) Laid Open Patent Application (Kokai) H8-239428

(43) Date Laid Open: September 17, 1996

(51) Int. Cl<sup>6</sup> Recognition Office FI

	Code	Handling Number	
C08F 220/06	MLR	8619-4J	C08F 220/06 MLR
220/12	MMB		220/12 MMB
D04H 1/58			D04H 1/58 A

Request for Examination: Yes

Number of Claims: One OL

Number of Pages in the Japanese Text: Five

(21) Application Number: H8-25408

(62) Division Of: Jap. Appln. 61-287519

(22) Date of Application: December 2, 1986

(71) Applicant: 000006769

Lion K.K.

3-7 Honjo-1-chome, Sumida-ku, Tokyo-to,  
Japan

(72) Inventor: K. Nakayama

29-10-402 Satsukigaoka-1-chome, Chiba-  
shim, Chiba-ken, Japan

(72) Inventor: M. Komatsu

16-11 Yatsu-6-chome, Narashino-shi,  
Chiba-ken, Japan

(74) Agent: Patent Attorney Minoru Nakamura (and seven others)

(54) Title of the Invention: Binder for nonwoven fabrics

(57) Abstract

Problem:

To provide a binder for nonwoven fabrics which dissolves in town water but which does not dissolve in solutions which contain more than 0.5% neutral inorganic salts comprising mono-valent ions, such as NaCl, KCl and NaBr for example.

Means of Resolution:

Binder for nonwoven fabrics, comprising a water soluble polymer, being a copolymer of (A) acrylic acid and/or methacrylic acid and (B) at least one type of monomer selected from among the group comprising the alkyl esters of acrylic acid and the alkyl esters of methacrylic acid which have alkyl groups which have from 1 to 18 carbon atoms, in which the ratio (A)/(B) (by weight) is from 1/9 to 9/1, wherein from 2 to 70 mol% of the structural acrylic acid or methacrylic acid is in the form of a salt.

## **Scope of the Patent Claims**

### **[Claim 1]**

Binder for nonwoven fabrics comprising a water soluble polymer, being a copolymer of (A) acrylic acid and/or methacrylic acid and (B) at least one type of monomer, selected from among the group comprising the alkyl esters of acrylic acid and the alkyl esters of methacrylic acid which have alkyl groups which have from 1 to 18 carbon atoms, in which the ratio (A)/(B) (by weight) is from 1/9 to 9/1, characterized in that from 2 to 70 mol% of the structural acrylic acid or methacrylic acid is in the form of a salt.

### **[Claim 2]**

Binder, according to Claim 1, wherein the (B) component monomer is of least one type selected from among the group comprising butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, butyl methacrylate, and 2-ethylhexyl methacrylate.

### **[Claim 3]**

Binder, according to Claim 1, wherein the average molecular weight is within the range from 5,000 to 100,000.

## **Detailed Description of the Invention**

[0001]

### **Technical Field of the Invention**

The invention concerns binders for nonwoven fabrics of which the dissolution behaviour changes according to slight differences in the salt



concentration in the water. More precisely, the invention concerns binders for nonwoven fabrics which dissolve in ordinary town water but which are insoluble in water which contains more than 0.5 wt% of neutral inorganic salt comprising mono-valent ions, such as NaCl, KCl or NaBr for example.

#### Prior Art

It is known that the polymer is precipitated by salting out when an inorganic salt which is an electrolyte is added to an aqueous solution of a water-soluble polymer. Furthermore, it is known that at least about 0.5 wt% (referred to hereinafter simply as %) of salt is contained in bodily fluids such as human urine for example. Hence, polymers which are soluble in town water but insoluble in aqueous solutions which contain 0.5% salt have been developed and these have been used as leak-proof films which are leak-proof with respect to bodily fluids but which dissolve on flushing down the toilet. However, anionic polymers of acrylic acid and carboxymethylcellulose sodium salt, for example, are weak with respect to their change in solubility in electrolyte aqueous solutions and, for example, in the case of salt water, the material does not become insoluble unless the concentration is at least some 4 to 5%. Furthermore, in the case of non-ionic polymers such as hydroxyethylcellulose and poly(vinyl alcohol) (PVA) the change in solubility starts as the salt concentration increases but a

concentration of about 10% in the case of salt water is required for the material to become insoluble, and these polymers cannot be used alone to provide the abovementioned leak-proof films. Various investigations have been carried out in this respect. For example, alkali cellulose ether sulphate is disclosed as a means of making use of the difference in solubility in water which contains salt in Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) S50-52371. However, the difference in solubility between town water and 0.5% salt water of the said sulphate is unclear, and the alkali cellulose ether sulphate is manufactured by sulphating a cellulose derivative such as ethyl cellulose and there is a disadvantage in that the polymer cost is comparatively quite high.

[0002]

On the other hand, combinations of acrylic acid based polymer and poly(vinyl alcohol) (PVA) (Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) S48-75647), carboxyl group containing vinyl polymers crosslinked with multi-valent metal salts (Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) S49-105396), the use of alkali soluble resins such as vinyl acetate - unsaturated carboxylic acid copolymers (Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) S49-112742), the use of vinyl acetate/crotonic acid co-polymers and the like (Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) S49-117139), and the establishment of acrylic acid

ester-unsaturated carboxylic acid copolymer films on one side of a water soluble resin film (Japanese Unexamined Patent Application (Kokai) 50-73) have been disclosed. However, these films are all dissolved by treatment with water which has been rendered alkaline and they do not dissolve on simply being introduced into town water.

#### Problems to be Resolved by the Invention

Hence, the aim of the present invention is to provide binders for nonwoven fabrics which dissolve in town water but which do not dissolve in aqueous solutions which contain more than 0.5% neutral inorganic salt comprising mono-valent ions, such as NaCl, KCl and NaBr for example.

[0003]

#### Means of Resolving These Problems

The invention is based upon the discovery that the abovementioned problems can be resolved by, using as a binder for nonwoven fabrics, a water soluble polymer obtained by the copolymerization of at least two types of specified monomer and neutralizing a specified proportion of the carboxyl groups of the said monomers. That is to say, the invention provides binders for nonwoven fabrics comprising water soluble polymers, characterized in that copolymers of (A) acrylic acid and/or methacrylic acid and (B) at least one type of monomer, selected from among the group comprising the alkyl esters of acrylic acid and the

alkyl esters of methacrylic acid which have alkyl groups which have from 1 to 18 carbon atoms are of a ratio (A)/(B) (by weight) from 1/9 to 9/1, and from 2 to 70 mol% of the structural acrylic acid or methacrylic acid is in the form of a salt.

[0004]

#### Execution of the Invention

The component (A) monomer used in the invention is acrylic acid and/or methacrylic acid. The component (B) monomer used in the invention is an alkyl ester of acrylic acid or an alkyl ester of methacrylic acid of which the alkyl group has from 1 to 18 carbon atoms, and preferably from 1 to 8 carbon atoms. Alkenyl groups are included as alkyl groups, the methyl, ethyl, n-butyl and 2-ethylhexyl esters are preferred, and the n-butyl and 2-ethylhexyl esters are especially desirable. In this invention, the ratio by weight of the components (A)/(B) must be from 1/9 to 9/1, and it is preferably from 2/8 to 7/3 and most desirably from 25/75 to 50/50. If the amount of component (B) exceeds 1/9 then the polymer obtained does not dissolve even in town water, and if the amount is less than 9/1 then the polymer dissolves in water which contains 0.5% salt and this is undesirable. Moreover, it is essential in the invention that from 2 to 70 mol%, preferably from 5 to 65 mol%, and most desirably from 10 to 60 mol%, of the structural acrylic acid or methacrylic acid in the copolymer should be neutralized and take the form of a

salt. If the neutralization rate is less than 2 mol% then the material is insoluble even in town water, while if the neutralization rate exceeds 70 mol% then the material dissolves even in water which contains 0.5% and this is undesirable. No particular limitation is imposed upon the method of neutralization, and it may either be neutralized after polymerization or the polymerization can be carried out after neutralizing the monomer, but the range of polymerization solvents which can be used is limited in the case of polymerization after neutralization of the monomer and so neutralization after polymerization is preferred.

[0005]

Examples of alkalis which can be used for the neutralization include sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide, inorganic salts such as sodium carbonate, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, diethylaminoethanol, ammonia, trimethylamine, triethylamine, tripropylamine, morpholine and such like amines, but the conjoint use of ethanolamine and sodium hydroxide or potassium hydroxide, or the ethanolamines, is preferred. The polymers of the invention must satisfy the abovementioned conditions, and they are preferably of average molecular weight from 5,000 to 100,000, and most desirably of molecular weight from 10,000 to 50,000. The polymers which are used as binders for

nonwoven fabrics of this invention can be polymerized using a variety of known methods, but the polymerization is best carried out using the solution polymerization method. A lower alcohol, such as methanol, ethanol or 2-propanol, mixtures of water with these lower alcohols, or solvent mixtures comprising water and lower ketone, such as acetone or methyl ethyl ketone, can be used for the polymerization solvent. The amount of water used in the solvent when a solvent mixture which includes water is being used is from 10 to 50%, and preferably from 20 to 35%.

[0006]

Provided that it is soluble in the solvent which is being used, no particular limitation is imposed upon the polymerization initiator and, for example, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis(2-amidinopropane) di-hydrochloride salt and 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleneisobutylamidine) can be used, and the amount used is from 0.02 to 5% with respect to the monomer. The polymerization temperature differs according to the polymerization solvent which is being used, but it is from 50 to 80°C, and the polymerization time is from 3 to 8 hours.

[0007]

#### Effect of the Invention

By means of this invention there are provided binders for nonwoven fabrics comprising polymers which

are soluble in town water but which do not dissolve in water which contains more than 0.5% of neutral inorganic salts comprising mono-valent ions. Hence, nonwoven fabrics which have been made using binders of this invention can be used ideally as the nonwoven fabrics in disposable diapers, sanitary products and surgical dressings for example. Moreover, the water soluble polymers which are used as binders for nonwoven fabrics of this invention can be formed into films and used ideally as parts for products which come into contact with various types of bodily fluid (urine, blood etc.). That is to say, they are able to prevent the leakage of bodily fluids to the outside in use and, after use, the products can be disposed of by flushing down the toilet for example. Examples of such applications include the leak-proof films of disposable diapers and sanitary products. Furthermore, they can be used in the form of a solution to detect the presence of salt-containing aqueous solutions. The invention is described in more detail below by means of illustrative examples, but the invention is not limited by these examples.

[0008]

#### Illustrative Example

##### **Example 1**

Acrylic acid (22.5 g), 27.5 g of 2-ethylhexyl acrylate, 130 g of acetone and 40 g of ion exchanged water were introduced into a 500 ml capacity four-

necked separable flask which had been furnished with a stirrer, a reflux condenser and a nitrogen delivery tube and, after obtaining a homogeneous solution, nitrogen gas was supplied from the nitrogen delivery tube while the mixture was being stirred. After 20 minutes, an initiator solution comprising 0.38 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile in 30 g of acetone was added, the mixture was heated in a water bath at 60°C and polymerization was carried out for 6 hours at 60°C while delivering nitrogen, and then the mixture was cooled to room temperature and neutralization was carried out by adding 7.1 g of a 20% monoethanolamine aqueous solution. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 19.2% (average molecular weight 13,000). This polymer solution (30 g) was taken and 22.1 g of acetone and 5.5 g of ion exchanged water were added to prepare a 10% polymer solution. Next 5 g of this polymer solution was poured into a 10 cm square region formed with silicon rubber on a polyethylene sheet which had been placed on a flat bench and a film was obtained on leaving this to stand for 2 days under constant temperature and humidity conditions of 25°C and 50% RH. The thickness of the film obtained differed according to the location at which the measurement made, but it was within the range from 35  $\mu$  to 50  $\mu$ m.

[0009]



The results obtained on carrying out dissolution tests using the method outlined below with the film obtained are shown in Table 1.

Dissolution Test method

The polymer film obtained (about 0.1 g) was cut into 5 mm squares and introduced into a styrene bottle of capacity 40 ml and then 20 g of either town water or 0.5% salt water was added and the contents were stirred using a magnetic stirrer at room temperature and the time take to achieve dissolution was measured. If dissolution had not occurred even after 3 hours had passed then the material was adjudged to be insoluble. Moreover, water obtained by dissolving 60 mg/l of calcium chloride and 120 mg/l of sodium chloride in ion exchanged water was used for the town water (same hereinafter).

[0010]

**Table 1**

Town Water	0.5% Salt Water
Dissolved in 15 minutes	Insoluble

[0011]

**Example 2**

Acrylic acid (35 g), 15 g of butyl acrylate, 130 g of acetone and 40 g of ion exchanged water were introduced into a 500 ml capacity four-necked separable flask which had been furnished with a stirrer, a reflux condenser and a nitrogen delivery tube and, after

obtaining a homogeneous solution, nitrogen gas was supplied from the nitrogen delivery tube while the mixture was being stirred. After 20 minutes, an initiator solution comprising 0.49 g of 2,2'-azobisisobutyronitrile in 30 g of acetone was added, the mixture was heated in a water bath at 60°C and the polymerization was started. After carrying out the polymerization for 5 hours at 60°C while delivering nitrogen, the mixture was cooled to room temperature. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 20.1% (average molecular weight 23,000). This polymer solution (30 g) was taken and 1.8 g of a 10% monoethanolamine aqueous solution, 25.5 g of acetone and 4.8 g of ion exchanged water were added to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1.

[0012]

### Example 3

Polymerization was carried out in the same way as in Example 2 except that 15 g of acrylic acid, 35 g of butyl acrylate, and 0.40 g of azobisisobutyronitrile were used. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 19.8% (average molecular weight 18,000). This polymer solution (30 g) was taken and 6.0 g of a 10% monoethanolamine aqueous solution, 27.8 g of acetone and 1.6 g of ion exchanged water were added to prepare

a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1.

#### **Comparative Example 1**

Polymerization was carried out in the same way as in Example 2 except that 47.5 g of acrylic acid, 2.5 g of butyl acrylate, and 0.56 g of azobisisobutyronitrile were used. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 20.2% (average molecular weight 38,000). This polymer solution (30 g) was taken and 24.5 g of acetone and 6.1 g of ion exchanged water were added to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1.

#### **Comparative Example 2**

The polymer solution (30 g) obtained in Example 2 (solid fraction 20.1%) was taken and 24.5 g of acetone and 6.1 g of ion exchanged water were added without adding monoethanolamine to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1.

#### **Comparative Example 3**

The polymer solution (30 g) obtained in Example 3 (solid fraction 19.8%) was taken and 7.5 g of 10% monoethanolamine aqueous solution, 5.0 g of 10% sodium hydroxide aqueous solution and 29.4 g of ion exchanged water were added to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1.

[0014]

**Comparative Example 4**

Acrylic acid (2.5 g), 47.5 g of butyl acrylate and 170 g of methanol were introduced into a 500 ml capacity four-necked separable flask which had been furnished with a stirrer, a reflux condenser and a nitrogen delivery tube and, after obtaining a homogeneous solution, nitrogen gas was supplied from the nitrogen delivery tube while the mixture was being stirred. After 20 minutes, an initiator solution comprising 0.33 g of azobisisobutyronitrile in 30 g of methanol was added, the mixture was heated in a water bath at 60°C and the polymerization was started. After carrying out the polymerization for 7 hours at 60°C while delivering nitrogen, the mixture was cooled to room temperature. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 19.3% (average molecular weight 11,000). This polymer solution (30 g) was taken and 1.23 g of a 10% monoethanolamine aqueous solution, 0.80 g of 10% sodium hydroxide aqueous solution and 27.9 g of methanol were added to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1. The dissolution test results obtained in the same way as in Example 1 using the polymer films obtained in Examples 2 and 3 and Comparative Examples 1 to 4 are shown in Table 2.

[0015]

Table 2

Film	Copolymer Composition AAC/BA (wt)	Neutralization Rate of the Acrylic Acid Part (mol%)	Town Water Solubility	0.5% Salt Water Solubility
Comp. Ex. 1	95/5	0	12 min.	18 min.
Comp. Ex. 2	70/30	0	Insoluble	Insoluble
Example 2	70/30	5	10 min.	Insoluble
Example 3	30/70	40	17 MIN.	Insoluble
Comp. Ex. 3	30/70	100	7 min.	9 min.
Comp. Ex. 4	5/95	100	Insoluble	Insoluble

\* AAC: Acrylic Acid, BA: Butyl Acrylate

[0016]

#### Example 4

Acrylic acid (35 g), 65 g of 2-ethylhexyl acrylate and 120 g of methanol were introduced into a 500 ml capacity four-necked separable flask which had been furnished with a stirrer, a reflux condenser and a nitrogen delivery tube and, after obtaining a homogeneous solution, nitrogen gas was supplied from the nitrogen delivery tube while the mixture was being stirred. After 20 minutes, an initiator solution comprising 0.69 g of azobisisobutyronitrile in 30 g of methanol was added, the mixture was heated in a water bath at 60°C and the polymerization was started. After carrying out the polymerization for 8 hours at 60°C while delivering nitrogen, the mixture was cooled to

room temperature. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 37.8% (average molecular weight 14,000). This polymer solution (30 g) was taken and 6.7 g of a 10% monoethanolamine aqueous solution, 2.2 g of 10% sodium hydroxide aqueous solution and 83.4 g of methanol were added to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1 (acrylic acid neutralization rate 30 mol%). On carrying out dissolution tests in the same way as in Example 1 the polymer film dissolved in town water in 25 minutes but was insoluble in 0.5% salt water.

[0017]

#### **Example 5**

Acrylic acid (15 g), 25 g of 2-ethylhexyl acrylate, 10 g of methyl acrylate and 170 g of methanol were introduced into a 500 ml capacity four-necked separable flask which had been furnished with a stirrer, a reflux condenser and a nitrogen delivery tube and, after obtaining a homogeneous solution, nitrogen gas was supplied from the nitrogen delivery tube while the mixture was being stirred. After 20 minutes, an initiator solution comprising 0.38 g of azobisisobutyronitrile in 30 g of methanol was added, the mixture was heated in a water bath at 60°C and the polymerization was started. After carrying out the polymerization for 8 hours at 60°C while delivering

-3-

nitrogen, the mixture was cooled to room temperature. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 19.4% (average molecular weight 12,000). This polymer solution (30 g) was taken and 3.7 g of a 10% monoethanolamine aqueous solution and 28.2 g of methanol were added to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1 (acrylic acid neutralization rate 25 mol%). On carrying out dissolution tests in the same way as in Example 1 the polymer film dissolved in town water in 12 minutes but was insoluble in 0.5% salt water.

[0018]

#### **Reference Example 1**

The 10% polymer solution obtained in Example 1 (22.5 g) was poured onto a polyethylene sheet on which a rectangle measuring 15 cm x 30 cm had been partitioned off with silicon rubber and a polymer film was obtained by leaving this to stand for 2 days under conditions of constant temperature and humidity at 25°C and 50% RH. The film obtained was cut to a size of 10 cm x 22 cm and then cotton-wool type pulp was spread on the top over an area measuring 7 cm x 16 cm to a height of about 5 mm at a rate of 20 g/m<sup>2</sup> and then the whole unit was wrapped up in a surface sheet (thermofusible nonwoven fabric comprising 50% polyester fibres and 50% thermofusible fibres (Chisso ES), weight 20 g/m<sup>2</sup>) and

the two short ends were heat sealed to provide a sanitary napkin. An acrylic sheet was established on two supports of equal height separated by a distance of about 15 cm and a single 11 cm sheet of No.2 filter paper was placed over the top and then the sanitary napkin was placed on the filter paper. Next 5 ml. of imitation blood in which water soluble dye (Red No.504) had been dissolved was applied to the centre of the sanitary napkin and an acrylic plate and a 5 kg weight were placed over the top. A mirror was placed between the two supports and the state of the filter paper was observed, but no leakage of the imitation blood onto the filter paper was seen even after 4 hours. The napkin with which the test had been carried out was then taken apart and the film was recovered and introduced into a beaker which contained 1 litre of the town water (prepared in the same way as in Example 1) and the contents were stirred slowly using a magnetic stirrer, whereupon the film started to disperse after 15 minutes and had dissolved and disappeared after 30 minutes.

[0019]

#### **Example 6**

Methacrylic acid (50 g), 50 g of butyl methacrylate and 120 g of methanol were introduced into a 500 ml capacity four-necked separable flask which had been furnished with a stirrer, a reflux condenser and a nitrogen delivery tube and, after obtaining a homogeneous solution, nitrogen gas was supplied from



the nitrogen delivery tube while the mixture was being stirred. After 20 minutes, an initiator solution comprising 0.67 g of azobisisobutyronitrile in 30 g of methanol was added, the mixture was heated in a water bath at 60°C and the polymerization was started. After carrying out the polymerization for 8 hours at 60°C while delivering nitrogen, the mixture was cooled to room temperature. The solid fraction of the polymer solution obtained measured using a Ketto water-fraction meter was 37.3% (average molecular weight 9,000). This polymer solution (30 g) was taken and 15.8 g of a 10% monoethanolamine aqueous solution and 66.1 g of methanol were added to prepare a 10% polymer solution, and then a polymer film was obtained in the same way as in Example 1 (acrylic acid neutralization rate 40 mol%). On carrying out dissolution tests in the same way as in Example 1 the polymer film dissolved in town water in 20 minutes but was insoluble in 0.5% salt water.